

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-077365

(43)Date of publication of application : 01.05.1985

(51)Int.Cl.

H01M 8/04

(21)Application number : 58-184711

(71)Applicant : FUJI ELECTRIC CORP RES & DEV  
LTD  
FUJI ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 03.10.1983

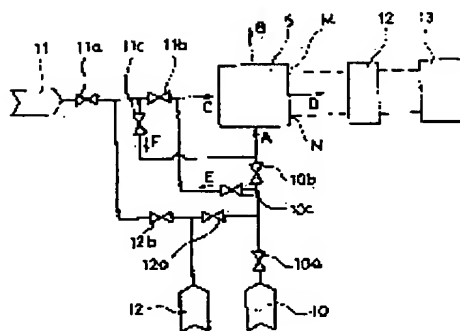
(72)Inventor : NISHIHARA YOSHINORI  
SAKURAI MASAHIRO

## (54) OPERATION OF FUEL CELL

## (57)Abstract:

PURPOSE: To increase operation life of a fuel cell by intermittently exchanging reaction gases supplied to each of electrodes by exhausting reaction gases in gas flow lines with inactive gas.

CONSTITUTION: After a fuel cell is operated for a specified time, a fuel gas supply valve 10a and an oxidizing gas supply valve 11a are closed to stop gas supply. Inactive gas supply valve 12a and 12b are opened and inactive gas, for example, nitrogen is supplied to pipe lines and a fuel cell 5 to exhaust reaction gases in arrow directions B and D. Then valves 12a and 12b are closed, the valve 10a is opened, the valve 10b is closed, the valve 10c is opened. The valve 11a is opened, the valve 11b is closed, the valve 11c is opened. When reaction gases are supplied, former anode operates as a cathode, and former cathode operates as an anode and electricity having opposite polarity is generated in electrodes M and N and supplied to a load after changing polarity with a polarity exchanger 12.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-77365

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>  
H 01 M 8/04

識別記号

庁内整理番号  
J-7268-5H

⑭ 公開 昭和60年(1985)5月1日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 燃料電池の運転方法

⑯ 特 願 昭58-184711

⑰ 出 願 昭58(1983)10月3日

⑱ 発 明 者 西 原 啓 徳 横須賀市長坂2丁目2番1号 株式会社富士電機総合研究所内

⑲ 発 明 者 桜 井 正 博 横須賀市長坂2丁目2番1号 株式会社富士電機総合研究所内

⑳ 出 願 人 株式会社富士電機総合研究所 横須賀市長坂2丁目2番1号

㉑ 出 願 人 富士電機株式会社 川崎市川崎区田辺新田1番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 山 口 巖

明 細 書

1. 発明の名称 燃料電池の運転方法

2. 特許請求の範囲

1) 燃料ガスおよび酸化剤ガスの双方に活性を有する触媒を担持し、反応生成水に対して親水性を有する電極を一組として、これら電極間に電解液層を介挿してなる単位電池を、前記一組の電極にそれぞれ異なる反応ガスを供給するガス流通系を設けて複数積層してなる燃料電池において、不活性ガスにより前記ガス流通系の反応ガスを抜きとる行程を介して、前記一組の電極にそれぞれ供給される反応ガスを間欠的に交換することを特徴とする燃料電池の運転方法。

2) 特許請求の範囲第1項記載の運転方法において、一組の電極に供給される反応ガスを所定の周期で交換することを特徴とする燃料電池の運転方法。

3) 特許請求の範囲第1項記載の運転方法において、一組の電極に供給される反応ガスを燃料電池の性能を表わす性能値が所定値を下回ったとき交

換することを特徴とする燃料電池の運転方法。

4) 特許請求の範囲第3項記載の運転方法において、燃料電池の性能を表わす性能値が燃料電池の出力電圧値であることを特徴とする燃料電池の運転方法。

3. 発明の詳細な説明  
(発明を実施する技術分野)

この発明は、燃料ガスおよび酸化剤ガスの双方に活性を有する触媒を担持し、反応生成水に対して親水性を有する電極を一組として、これら電極に電解液層を介挿してなる単位電池を、前記一組の電極にそれぞれ異なる反応ガスを供給するガス流通系を設けて複数積層してなる燃料電池の運転方法に関する。

[従来技術とその問題点]

燃料電池は燃料のもつ化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換するものであり、その単位電池の基本構成は電解液層を挟んで一対の多孔質電極を設けるもので、これらの電極腔に反応ガスとして燃料ガスと酸化ガスとそれぞれ供給して、この時に起こる電気化学反応により電気を生じさせ

るものである。第1図は前記の単位電池の構成を示す一例を示したものである。

第1図において多孔質のガス拡散性を有する燃料極(以下アノードという)1空気極(以下カソードという)2との間に電解液層3が挟まれて単位電池が構成され、導電性かつガス不透過性のプレート4がそれぞれアノード1およびカソード2に接して配置され、燃料ガスはプレート4の複数列の溝4aを、酸化ガスは複数列の溝4bを互に直角方向に流れ、それぞれの多孔質の要素体の電極において反応ガスおよび電解液が接触し、電気化学反応を起こして電気を発生し、導電性のプレートより電気エネルギーを取り出す。

第2図は上述のような単位電池を積層した燃料電池の分解斜視図である。第2図において、電池積層体5の側面には燃料ガスの供給用マニホールド6と排気用マニホールド7とが電池積層体5の対向する側面に、またこれと直角方向の側面には酸化ガスの供給用マニホールド8と排気用マニホールド9とが配置されている。燃料ガスはマニホ

ールド6の入口管6aよりマニホールド6に入り、電池積層体5の複数列の溝4aを矢印A、Bの方向に流れ、マニホールド7に集められて図示されていない出口管より排気される。一方酸化ガスはマニホールド8の図示されていない入口管よりマニホールド8に入り、電池積層体5の複数列の溝4bを燃料ガスの流れとは直角な矢印C、Dの方向に流れ、マニホールド9に集められて出口管9aより排気され、これら反応ガスが単位電池内で電気化学反応をして電気を生じる。そして入口管、出口管およびマニホールドは、前述したプレートの溝とともにガス流通系を構成している。

さて従来技術においては燃料電池の性能はある一定時間の運転後性能が急激に低下するのが通常であり、この性能の低下の原因として触媒の劣化、電解液組成の劣化、電池構成材料の腐食等、極化の原因が考えられるが、多孔質のガス拡散性を有する電極においてはガスの拡散が大きく影響していると考えられる。すなわち電解液がじょじょに電極細孔内に移動し、電極触媒層にぬれが生じ、

ガスの拡散が妨げられることに起因するものである。例えば酸性電解液を使用し、燃料ガスとして水素、酸化ガスとして空気を用いた燃料電池の場合には、反応生成水である水蒸気は燃料電池の化学反応に基づきカソード側に発生し、この発生した水蒸気はマトリックスに含浸された電解液をカソード側へ引つづる。更に、通常燃料電池では充分なカソード反応を確保するために、カソードには燃料ガス流量に比べて数倍から十数倍の多量の空気が供給され、発生した水蒸気が除去されると同時にカソード反応層に存在している電解液の一部を水蒸気とともに飛散または蒸発により空気通路に持ち出す。これに伴って電解液はマトリックスを通してアノード側からカソード側へ移動し、この時にカソード内の細孔の一部に電解液がトラップされ、いわゆるカソード触媒層のぬれが生じ反応ガスとしての空気の拡散阻害が起り性能が低下する。特に酸性電解液を使用する燃料電池においてはアノードの分極に比べてカソードの分極が大きいために、カソードのガス拡散不良による特

性の低下は電池全体の特性に大きく影響する。そこで燃料電池の寿命を長時間にわたり維持するためには電解液による電極内の細孔の閉塞を防ぎ、燃料ガスおよび酸化剤ガスの拡散を良好な状態に保つことが望まれる。

このために電極での排水性を増加することにより、長時間の運転においても電極内にガスの拡散不良が起らない構造としているものがある。しかしながら、この排水性を増すために加えられる排水剤、例えばポリテトラフルオロエチレンは触媒の活性点に付着して触媒の活性表面を少なくするため、過剰な添加は燃料電池の特性の低下をひき起こす。また長時間にわたる運転において、運転条件あるいは電極材料の物性変化によりひとたび電極の排水性が低下し、電極内の細孔に電解液の浸透が起りガスの拡散不良が起きた場合は、もはやその特性が回復する可能性は少なかった。

(発明の目的)

この発明は上記従来技術の欠点に鑑み、反応ガスの拡散を良好に保持し、長時間の燃料電池の運

転においてもその性能を維持して燃料電池の運転寿命を延長できる運転方法を提供することを目的とする。

#### 〔発明の要旨〕

この目的は本発明によれば燃料ガスおよび酸化剤ガスの双方に活性を有する触媒を担持し、反応生成水に対して親水性を有する電極を一組として、これら電極に電解液層を介挿してなる単位電池を、前記一組の電極にそれぞれ異なる反応ガスを供給するガス流通系を設けて複数積層してなる燃料電池において、不活性ガスにより前記ガス流通系の反応ガスを抜きとる行程を介して、前記一組の電極にそれぞれ供給される反応ガスを間欠的に交換することにより達成される。

前述したように、例えば酸性電解液を使用する燃料電池ではカソードに反応生成水としての水蒸気が発生し、この水蒸気がマトリックスに含浸された電解液をカソード側へ引っぱることにより、カソード触媒層のぬれが生じ反応ガスとしての空気の拡散阻害を起す。この電解液による電極触

媒層のぬれは電極に親水性をもたせることによりある程度低減することができ、逆に親水性を持たない電極では電極触媒層のぬれは急激に進行する。したがって、一組の電極をアノードおよび、カソードとして交互に使用する本発明では、これら一組の電極に反応生成水に対して親水性をもたせることが肝要であり、また一組の電極に担持される触媒は、燃料極および空気極の双方に活性を有するものでなければならない。

#### 〔発明の実施例〕

以下図面に基づいて本発明の実施例を説明する。第3図は本発明の運転方法を実施して得られた燃料電池の出力特性の経時変化を示した特性図であり、第4図は本発明による燃料電池の運転方法の系統を示す回路図である。図において第1図および第2図と同じ部分に対しては同じ符号がつけられる。

第3図においてはりん酸電解質形燃料電池の単位電池の例が示され、燃料ガスと酸化ガスとの双方に電気化学的に反応が可能なガス拡散性のある

要素体、すなわち、燃料ガスおよび酸化剤ガスの双方に活性を有する触媒として白金を担持し、この触媒に対し50Wt%の親水性を有する電極をアノードおよびカソードとして、このアノードおよびカソードにマニホールド、プレートの溝および電極の孔を含むガス流通系を用いてそれぞれ供給される反応ガスを、不活性ガスにより前記ガス流通系の反応ガスを抜きとる行程を介して間欠的に交換し、アノードをカソードとして、カソードをアノードとして動作させたときの出力電圧と経過時間との関係を示した特性曲線Pで示したものである。すなわち、はじめの反応ガスの流れにより燃料電池の出力電圧はAボルトを示していたものが、時間の経過に伴いB点の手前より出力電圧は落ちはじめ、そのまゝ反応ガスを流し続けた場合には破線で示したBD線のように出力電圧は急激に低下していく。しかしB点で不活性ガスによりガス流通系の反応ガスを抜きとつた後反応ガスを交換し、アノードに流していた燃料ガスの流れをカソードへ、またカソードに流していた酸化ガスをアノ-

ードに流し、今までのアノードをカソードに、またカソードをアノードにして単位電池における電気化学反応の向きを逆にして電気を発生させれば、B点で出力電圧は低下せずに回復して特性曲線PのBC間のように出力電圧が保持される。しかしある一定時間の運転後再びC点手前で出力電圧は急激に低下しはじめるので、C点で前と同じように反応ガスを交換し初期の状態に戻せば、出力電圧は急激に低下せずに回復して出力電圧は保持される。ここで反応ガスの流れを交換すると、アノードはカソードに、カソードはアノードとして作用し、電気化学反応が逆になるので特性図では極性を転換して電圧が表示されている。

なお、出力電圧が低下した時点で、従来の運転方法と本発明の運転方法とによる単位電池におけるアノードからカソードへ、またカソードからアノードへの反応ガスの透過の有無を確認したが、いづれもガス透過は検出されず、従来の運転方法における特性低下は前述したように電極のぬれと考えられる。従つて供給される反応ガスを交換し

単位電池における電気化学反応の方向を間欠的に切り換える本発明の運転方法によれば、反応生成物の移動方向が変わることにより、一方の電極に片寄っていた電解液が引き戻されて電極のぬれが抑制され、ガス拡散が良好に保たれると考えられる。

また、反応ガスの拡散阻害を低減する本発明の効果が、供給される反応ガスを交換することにより得られるものであることを確認するため、出力電圧が低下しはじめたB点でガス流通系の反応ガスを不活性ガスにより抜きとる操作だけを行ない、再び同じ反応ガスをそれぞれ流し続けたときの出力電圧の変化を測定したが、結果は第3図のB-E曲線に示すように出力電圧は低下する傾向にあり、反応ガスを交換したときのような回復は見られなかった。

次に第4図により、本発明による燃料電池の運転方法について説明する。第4図において符号5は単位電池を積層した燃料電池である。まず、燃料ガスはその供給源10より弁10a、弁10bを経

由して矢印Aより燃料電池5を通り、矢印Bより排気される。この場合弁10cは閉とし矢印E方向に流れないようにし、また弁12aも閉とし、不活性ガス供給源12よりの不活性ガスの流れはとめられる。酸化ガスはその供給源11より弁11a、弁11bを経由して矢印Cより燃料電池5に流れ、矢印Dより排気される。このとき、燃料ガスの場合と同じように弁11cは閉とし矢印Fの方向に流れないようにし、また不活性ガスの供給用の弁12bは閉としている。

この状態において、燃料電池は反応ガスと単位電池とが電気化学反応をして、燃料電池の集電板の電極M、Nに正、負の電気を生じ、この電極M、Nは極性切換装置12を経由して負荷13につながる。しかし図示しないタイムスケジュール装置によつてある一定の運転時間がたつと、このタイムスケジュール装置は、燃料ガスの供給用の弁10aおよび酸化ガスの供給用の弁11aを閉にして、流れを止め、不活性ガスの供給用の弁12a、12bを開にして、今まで流れていた燃料ガス、酸化ガス

の管路および燃料電池内に不活性ガス、例えば窒素等を流してそれぞれ矢印BおよびDの方向に反応ガスを排出する。不活性ガスによりガス流通系の反応ガスを抜きとつた後、不活性ガス供給用弁12a、12bを閉にし、燃料ガスの供給用の弁10aを閉にし、弁10bを閉、弁10cを開にし、また酸化ガスの供給用の弁11aを開にし、弁11bを閉、弁11cを開にして、反応ガスの供給を行なえば、燃料ガスは管路を矢印Eの方向に流れ、燃料電池内を矢印C、Dの方向に、一方酸化ガスは管路を矢印Fの方向に流れ、燃料電池内を矢印A、Bの方向に流れ、今までのアノードはカソードとして、またカソードはアノードとして反応し、電極M、Nには逆の極性の電気が生じ、極性切換装置12により極性を切換えて負荷につながる。

このように反応ガスの交換を所定時間ごとに繰返して行ない、燃料電池の運転が行なわれる。なお、不活性ガスにより反応ガスの逆流通系を置換している間は、極性切換装置12において電気回路を開の状態にして、負荷とのつながりが切り離

される。しかし必要ならば負荷は他の電源、例えば燃料電池を複数並列に運転しておけば、切り換え時には他の燃料電池から電気を供給することができる。また反応ガスを交換する所定の時間は反応ガスの交換により、出力特性が低下する場合、再び反応ガスを交換して出力特性を賦活しうる時間とすることができる。

上記実施例の説明においては、所定の周期で供給される反応ガスを交換する例について説明したが本発明はこれに限られるものではなく、例えば燃料電池の出力電圧値を常時監視しておき、この出力電圧値が所定の値を下回つたときに供給される反応ガスを交換するものであつてもよい。また実施例では、本発明の運転方法をりん酸型の燃料電池に適用した場合について説明したが、本発明はアルカリ型燃料電池に適用ないし実施することができる。この場合反応生成物はアノード側に発生する。

〔発明の効果〕

以上説明したとおり、本発明によれば不活性ガ

スによりガス流通系の反応ガスを抜きとる行程を介して、一組の電極にそれぞれ供給される反応ガスを間欠的に交換するという簡明な方法によつて、燃料電池の運転寿命を延長できるという顕著な効果が得られる。この効果は前述のように電池内の反応生成水の移動方向が変わることにより、電極のぬれが抑制されるという一種の賦活作用をいしは機能の回復作用を有することに基づくもので、間欠的な交換を繰り返すことにより燃料電池の長い運転期間中には寿命を2倍以上に延ばす効果が生まれるのである。

燃料電池の大容量化、すなわち電極面積の大形化の要請にともなつて、電池の運転寿命はむしろ短縮される傾向にある。特にカソードのガス拡散不良による特性の低下は電池の寿命に大きく影響し、この低下は経時的に加速される傾向がある。本発明による運転方法はかかるガス拡散不良の問題を未然に防止し、あるいは少なくともガス拡散不良による特性の低下の加速を防止する効果を持ち、燃料電池の大容量化が進むにしたがつてその

実用化に重要な意味あいをもつものである。

なお、一組の電極にそれぞれ供給される反応ガスを間欠的に交換する本発明によれば、燃料電極に担持された触媒が被毒物質を含むガスにより被毒された際、これを酸化剤ガスにより酸化除去して清浄化できるという付随効果も期待できる。

#### 4. 図面の簡単な説明

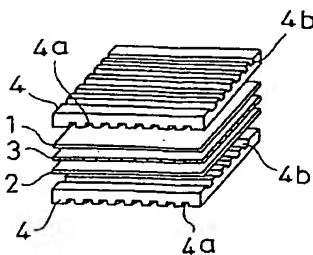
第1図は燃料電池の単位電池の基本構成を示す分解斜視図、第2図は単位電池を積層した燃料電池の分解斜視図、第3図は本発明の運転方法による燃料電池の単位電池の出力特性の経時変化を示す特性図、第4図は本発明の運転方法の系統を示す回路図である。

1：アノード、2：カソード、3：電解液層、  
5：燃料電池、12：極性切換装置。

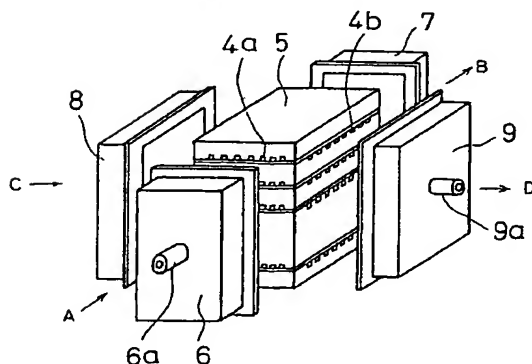
代理人弁理士 山 口



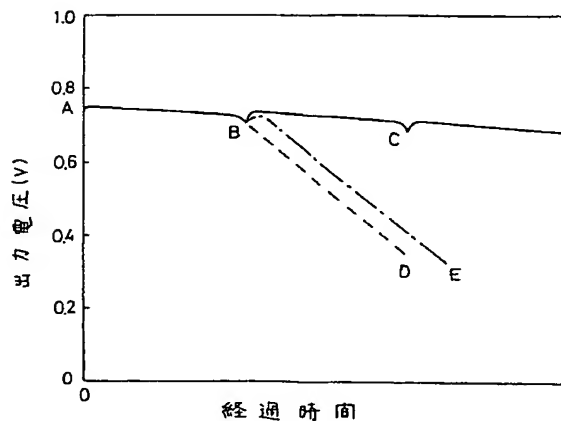
才1図

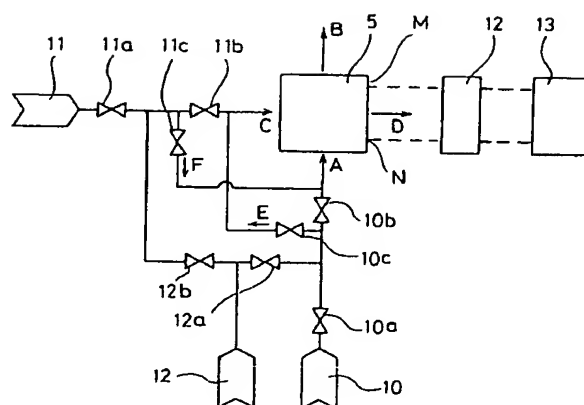


才2図



才3図





才 4 圓